

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-073278

(43)Date of publication of application : 09.03.1992

(51)Int.Cl.

D06P 1/34

A61K 7/02

(21)Application number : 02-183537

(71)Applicant : IHARA CHEM IND CO LTD

DEN MATERIAL KK

KOSUME TECHNO:KK

(22)Date of filing : 11.07.1990

(72)Inventor : SHIMOYAMA SUSUMU

MAEDA UJIYOU

MAEDA KEIKO

NODA HIROKO

KATAOKA KUNIO

ETO EIICHI

SHIMOYAMA SATORU

SHIMOYAMA YU

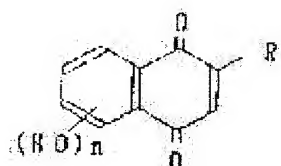
## (54) PRODUCTION OF BLACK COLORED MATERIAL AND COSMETIC CONTAINING BLACK COLORED MATERIAL AND APPLICATION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain safe and fast black colored material and fiber capable of satisfying as black by treating a fine powder-like compound or fiber selected from sugar having amino groups, protein and polyamide high polymer with a specific naphthoquinone derivative.

CONSTITUTION: A compound or fiber selected from a fine powder-like sugar having amino groups (e.g. glucosamine or chitosan), protein (e.g. wool or silk) and polyamide high polymer (e.g. nylon 6) is treated with dye bath containing a naphthoquinone derivative expressed by formula I (R1 is H, OH, halogen atom, formula II or formula III; R2 is H or OH; R3 is alkyl, alkenyl or hydroxyalkyl; n is 1 or 2) to provide the black colored material capable of exhibiting sufficiently satisfactory black and having high safety and fastness. The aimed black colored material is suitable as a cosmetic.

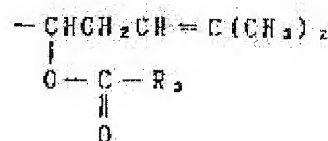
Furthermore, the above-mentioned naphthoquinone derivative mixture can be obtained by finely grinding and extracting Lithospermi Radix.



I



II



III

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-73278

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)3月9日

D 06 P 1/34  
A 61 K 7/02K 7306-4H  
9051-4C

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全14頁)

④ 発明の名称 黒色着色材の製造方法およびその黒色着色材を含有する化粧品ならびにその応用

② 特 願 平2-183537

② 出 願 平2(1990)7月11日

⑦ 発 明 者 下 山 進 埼玉県蓮田市井沼934番地の14  
 ⑦ 発 明 者 前 田 雨 城 京都府京都市下京区万寿寺通醒ヶ井東入小泉町85  
 ⑦ 出 願 人 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号  
 ⑦ 出 願 人 デンマテリアル株式会社 東京都渋谷区代官山町4番1号  
 ⑦ 出 願 人 株式会社コスメテクノ 東京都新宿区下落合3丁目15番22号  
 ⑦ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

## 明細書の浄書(内容に変更なし)

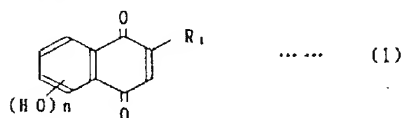
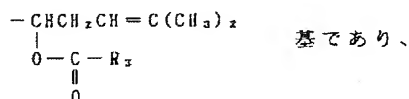
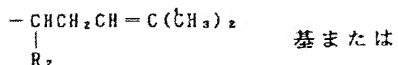
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

黒色着色材の製造方法およびその黒色着色材を含有する化粧品ならびにその応用

## 2. 特許請求の範囲

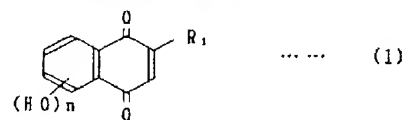
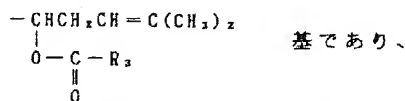
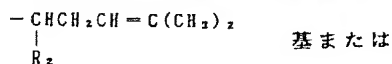
(1) 微粉末状のアミノ基を有する糖、蛋白質、ポリアミド高分子から選ばれた化合物を一般式(1)

(式中のR<sub>1</sub>は水素、水酸基、ハロゲン原子、R<sub>2</sub>は水素または水酸基を意味し、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基を意味し、nは1または2を意味する。)

で表されるナフトキノン誘導体で処理することを特徴とする黒色着色材の製造方法。

(2) 請求項(1)記載の黒色着色材を含有してなる化粧品。

(3) アミノ基を有する糖、蛋白質、ポリアミド高分子からなる繊維を一般式(1)

(式中のR<sub>1</sub>は水素、水酸基、ハロゲン原子、R<sub>2</sub>は水素または水酸基を意味し、R<sub>3</sub>はアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基を意味し、nは1または2を意味する。)

で表されるナフトキノン誘導体で処理することを

特徴とする繊維の黒色染色方法。

### 3 発明の詳細な説明 (産業上の利用分野)

本発明は、黒色着色材の製造方法およびその黒色着色材を用いた化粧料ならびにこの黒色着色材を製造する方法を応用して繊維を黒色に染色する方法に関する。

#### (従来技術)

従来の黒色着色材としては、カーボンブラックや黒酸化鉄等の無機顔料、アニリンブラックのような有機顔料、黒色 401号のようなタール系色素、および各種の染料がある。

しかし、これらの顔料や色素は、安全性、許容される使用範囲、あるいは黒色着色材として期待される明度(黒味)の面で充分満足できるとは言い難い。

カーボンブラックには、天然ガスまたは石油系・石炭系重質炭化水素油を反応炉の中で連続的に不完全燃焼させることによって得られるファーネス

型ブラック(Furnace Black)と天然ガスまたは炭化水素ガスを小さな炎として燃やして、炎をチャンネル鋼の底面に接触させ、連続的に炎分解した炭素を採取することによって得られるチャンネル型ブラック(Channel Black)があるが、ファーンエス型のは発癌性物質であるベンズピレンを含有するとの報告があり、我が国の化粧品分野ではチャンネル型のものしか使用できず、アメリカでは両者とも使用が禁止されており、安全性の高い黒色着色材とは言えない。

鉄黒(iron black)と言われる黒酸化鉄(四三酸化鉄  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )は、黒色着色材としては十分に満足できる黒味を呈するものではない。

アニリンブラックのような有機顔料は、安全性の面から医薬品や化粧品には使用することが許されていない。

タール系色素は、これも人体に対する有害性の懸念があり、使用出来る範囲が厳しく規制されている。例えば、タール系色素のナフトールブルーブラックを硫酸アルミニウムでレーキした黒色401

号は、粘膜部分に塗布する製品には使用することができず、その使用は著しく制約される。さらに、黒酸化鉄等の無機黒色着色材に比べると一般に堅牢度が劣り、中性条件下でも僅かに水に溶出する欠点がある。

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、従来の黒色着色材が持っている前記のような欠点を克服し、安全性が高く、良好な堅牢度を有する極めて低明度の黒色着色材およびこの黒色着色材を含有してなる化粧料を提供するにある。

#### (課題を解決するための手段)

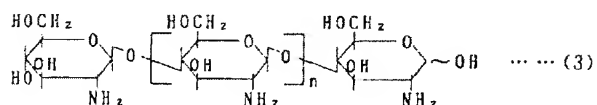
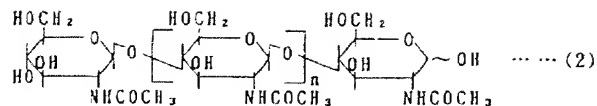
本発明は、アミノ基を有する微粉末状の糖、蛋白質、ポリアミド高分子を一般式(1)で表されるナフトキノン誘導体で処理することを特徴とする黒色着色材の製造方法を提供する。この着色材は粉末状またはゲル状である。

本発明は、他の一面において、この黒色着色材

を含有する化粧料を提供する。

本発明は、さらに他の一面において、アミノ基を有する糖、蛋白質、ポリアミド高分子からなる繊維をナフトキノン誘導体で処理することを特徴とする繊維の黒色染色方法を提供する。

本発明において用いる、微粉末状のアミノ基を有する糖としては、グルコサミン、ガラクトサミン等の微粉末状の単糖および微粉碎したキトサン、ポリガラクトサミン等の多糖をあげることができる。この中でキトサンとしては、次の一般式(2)で表されるキチンの2位に結合するアセトアミド基部分が脱アセチル化された一般式(3)で表されるキトサンである。キチンの脱アセチル化の程度によって、その分子中に一般式(2)で表されるN-アセチル-D-グルコサミン残基が不特定に一部残存しているような部分脱アセチル化キトサンであってもよい。

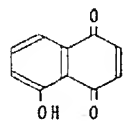


微粉末状の蛋白質としては、 $\alpha$ -アミノ酸がアミド結合（ペプチド結合）し高分子化したものであればよく、例えば微粉碎した羊毛等の獣毛や牛皮等の獣皮、数ミクロン～数十ミクロンのシルクパウダー（絹蛋白・フィブロイン）、粉末状のカゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、乳蛋白、および卵蛋白等をあげることができあ。本発明において粉末状のゼラチンを用いた場合は、ゲル状の黒色着色材が得られ、これをスプレードライすることによって粉末化することも出来る。

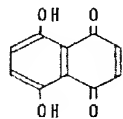
さらに、微粉末状のポリアミド高分子としては、ナイロン6パウダー、ナイロン12パウダー等をあげることができる。

この $R_2$ は水素または水酸基を意味し、 $R_3$ はアルキル基、アルケニル基またはヒドロキシアルキル基を意味し、 $n$ は1または2を意味する。 $R_3$ 中の炭素数は好ましくは6以下である。)で表されるナフトキノン誘導体としては、

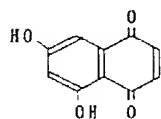
5-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、



5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、

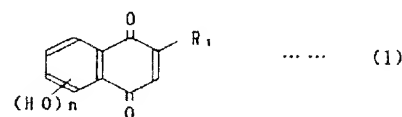


5,7-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、

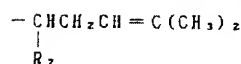


また、本発明において用いる繊維状のアミノ基を有する糖、蛋白質およびポリアミド高分子としては、キトサン・セルロース系複合体からなる人造繊維、および絹、羊毛等の天然繊維、およびナイロン6、ナイロン66、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46等の人造繊維をあげることができる。繊維の形状は、ステーブル、糸、フィラメント、織物、編み物および不織布のいずれでもよい。

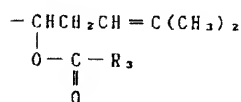
一般式(1)



(式中の $R_1$ は水素、水酸基、ハロゲン原子、

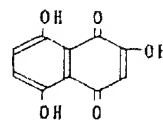


基または

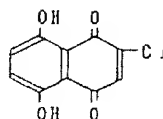


基であり、

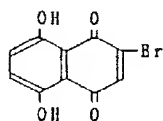
2,5,8-トリヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、



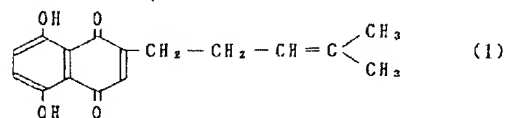
2-クロロ-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、



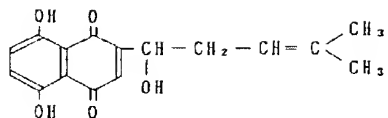
2-ブロム-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、



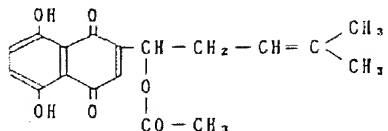
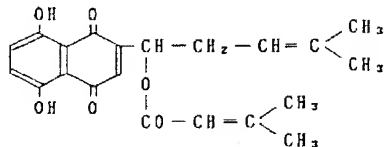
デオキシシコニン、



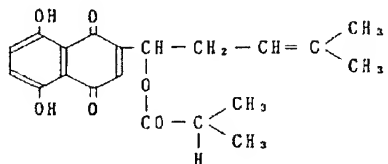
シコニン



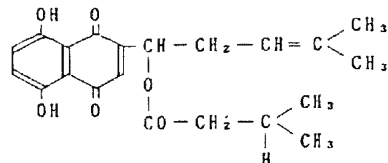
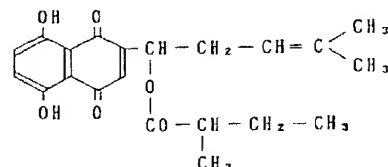
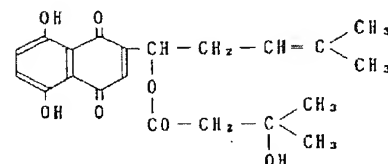
アセチルシコニン

 $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチルアクリルシコニン

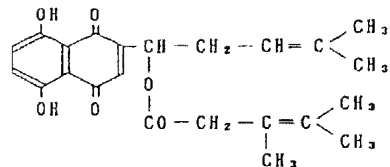
イソブチルシコニン



イソバレリルシコニン

 $\alpha$ -メチル-n-ブチルシコニン $\beta$ -ヒドロキシイソバレリルシコニン

テラクリルシコニン



および、ムラサキの根から有機溶媒によって抽出される上記のシコニンおよびイソブチルシコニン、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジメチルアクリルシコニン、アセチルシコニン、テラクリルシコニン、 $\beta$ -ヒドロキシイソバレリルシコニン等の混合物をあげることができる。

微粉末状のアミノ基を有する糖、蛋白質またはポリアミド高分子を上記一般式(1)で表されるナフトキノ誘導体で処理し黒色着色材を得るには、通常、上記一般式(1)で表されるナフトキノ誘導体の有機溶媒溶液を水浴に加えて加熱した染浴中で、攪拌しながら分散させることによって行われる。

アミノ基を有する糖、蛋白質またはポリアミド

高分子からなる繊維を上記一般式(1)で表されるナフトキノ誘導体で処理し黒色に染色する方法は、同様に、通常、上記一般式(1)で表されるナフトキノ誘導体の有機溶媒溶液を水浴に加えて加熱した染浴中に含浸させることによって行われる。

所定温度で所定時間処理することによって、微粉末状の糖、蛋白質またはポリアミド高分子もしくはこれらからなる繊維は黒色に染色される。

このようにして調製される染浴は水と上記一般式(1)で表されるナフトキノ誘導体を溶解するために用いられた有機溶媒との混合溶媒となるが、この水と有機溶媒との混合比は自由に選択できる。また、この水と有機溶媒が混合した染浴中の溶媒量は、被染色物の重量に対して、重量対容量比で5~30倍が適当である。

ナフトキノ誘導体の使用量は、被染色物に対して1重量%以上、好ましくは5重量%以上が望ましいが、使用量が1重量%未満であっても、同様の染色処理を繰り返すことによって、明度の低

い黒色着色材を得ることができ、また繊維を明度の低い黒色に染着することができる。

染着温度は、室温でも良いが、被染着物が黒色化するまで長時間を要するので、染浴の温度を60～90℃の範囲で30分間～2時間維持して染着する。

アミノ基を有する糖、蛋白質またはポリアミド高分子を上記一般式(1)で表されるナフトキノン誘導体によって処理することによって得られる黒色着色剤は、既に報告されている文献「Dyes and Pigments 第5巻 241～251頁(1984年)」から、次の反応式で示すようにアミノ基を有する糖、蛋白質またはポリアミド高分子がナフトキノ骨格の2位に位置に結合したものと推測される。



本発明のもう一つの目的は、前記の黒色着色材を含有する化粧料を提供することにある。化粧料

としては、例えば黒石鹸、黒バック、マスカラ、アイライナー、アイシャドウなどがあげられ、また化粧料の色調製に用いる黒色顔料としても用いることができる。また、化粧料自体の組成および調製法は、黒色着色材として本発明方法により得られるものを使用する点を除けば常用されるものと同様でよい。

#### (実施例)

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

尚、各実施例によって得られた試料の拡散反射スペクトルは積分球を用いた可視紫外分光光度計〔日本分光工業調製：分光光度計Ubest 50〕によって測定した。

また、一般式(1)で表されるナフトキノン誘導体として用いた化合物の内、シコニンおよびイソブチルーシコニン、 $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチルアクリルーシコニン、アセチルーシコニン、テラクリルーシコニン、 $\beta$ -ヒドロキシイソバレルルーシコニン

等の混合物としては、次の調製例に示した、局法「紫根」(ムラサキの根、産地：中国、剤形：生)から溶媒抽出して精製し、その成分を薄層クロマトフラフィー法によりクロロホルムで展開して、天然着色料ハンドブック〔朝光琳発行 396～397頁〕に示されているRf値をもって同定したものをを用いた。

#### ナフトキノン誘導体混合物の調製例

乾燥した局法「紫根」(ムラサキの根、産地：中国、剤形：生) 1kgを細かく砕いて、ステンレス製の20ℓ蓋付円筒容器に取り、これに抽出溶媒としてエチルアルコール(純度99.5%)を5ℓ加え、密閉することなく室温で3日間放置した後、濾過して濃い赤紫色のエチルアルコール抽出溶液 4,410mlを得た。

この抽出溶液を 300ml取り、エチルアルコールを減圧下で蒸留除去し濃縮することによって、シラップ状の濃い赤紫色を呈する紫根の色素抽出物(濃縮物) 3.2gを得た。

エチルアルコール抽出溶液中に含有されていた

紫根の色素抽出物の量は1.07%(W/V%)であり、その抽出率は使用した乾燥紫根(ムラサキの根)に基づき4.70%(W/W%)であった。

上記により得られたシラップ状の濃い赤紫色を呈する紫根の色素抽出物(濃縮物) 20gを45mmφ×750mmのガラス製クロマト管にシリカゲル(メルク社製Kieselgel 60, 70～230mesh) 200gを湿式充填したカラムに入れ、クロロホルム溶液として展開した。溶出液が赤色を呈している画分を合わせ、減圧下に濃縮し、暗紅色シラップ 7.2gを得た。

天然着色料ハンドブック(昭和54年6月25日発行谷村顕雄他編 第396頁～第397頁)に記載された方法に従い、得られた暗紅色シラップをメルク社製薄層板(シリカゲルG)を用いクロロホルムを展開溶剤として展開した。

この薄層クロマトグラフィーによって6個のスポットが得られ、それらのRf値はそれぞれ概ね0.85, 0.78, 0.52, 0.36, 0.18および0.05であり、同ハンドブックに記載されたイソブチルシコニン、

$\beta$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -ジメチルアクリルシコニン、アセチルシコニン、テラクリルシコニン、シコニンおよび $\beta$ -ヒドロキシソバレルシコニンのそれぞれのRf値と一致した。

#### 実施例 1

(1) 200mlの三角フラスコに100mlのメタノールを取り、これにD-グルコサミン塩酸塩6gとナトリウムメチラート5gを加え、室温で1時間攪拌し、不溶物(塩化ナトリウム)を濾過除去し、フリーのD-グルコサミン溶液を調製した。

(2) 還流管、温度計および攪拌機を備えた200mlの三口丸底フラスコに、50mlの水を取り、これにムラサキの細胞培養によって得られたシコニン(三井石油化学製)1gを100mlのエチルアルコールに溶解し、その全量をフラスコに加え染浴とした。次いで上記(1)で調製したD-グルコサミン溶液の全量を染浴中に投入し、攪拌しながら85℃～90℃で1時間加熱還流した。

加熱還流後、染浴中の溶液全量を濃縮して得られた固形物を乳鉢で粉砕して微粉末の黒色着色材

を得た。

得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第1図に示す。可視部(380～780nm)の全域で90%以上の光を吸収していることが確認された。

#### 実施例 2

還流管、温度計および攪拌機を備えた200mlの三口丸底フラスコに、50mlの水を取り、これに5-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン0.5gを50mlのエチルアルコールに溶解してフラスコに加え染浴とした。このときの染浴のpHは4.9であった。

次いで白色粉末のキトサン(抗津水産化学工業製 キトサンPSL:脱アセチル化度78.1%)5gを染浴中に投入し、攪拌しながら85℃～90℃で1時間加熱還流した。染浴内のpHは7.2であった。

加熱還流後、黒色化したキトサンを分別し、50～55℃で乾燥し、乳鉢で粉砕して微粉末の黒色着色材を得た。

得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第2図に示す。可視部(380～780nm)の全域で概ね

90%の光を吸収していることが確認された。

#### 実施例 3～5

第1表に示す条件で、実施例2と同様にキトサンを処理し、それぞれ黒色着色材を調製した。その結果を第1表に示す。

また、得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第3図(実施例3)、第4図(実施例4)および第5図(実施例5)に示す。

第 1 表

		実 施 例		
		3	4	5
ナフトキノン誘導体およびその使用量		5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン 0.5g	5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン 0.15g	シコニン 1g
キトサンの使用量		5g	1.5g	10g
染 浴	水	50ml	15ml	180ml
	エタノール	50ml	15ml	22ml
条 件	温 度	78～82℃ 還流	78～82℃ 還流	80～85℃ 還流
	時 間	60分	60分	60分
被 染 着 物 外 観		黒 色	黒 色	黒 色

#### 実施例 6

(1) 200mlのビーカーに水100mlを取り、これにゼラチン10gを溶解し、粘調なゼラチン溶液を調製した。

(2) 還流管、温度計および攪拌機を備えた200mlの三口丸底フラスコに、(1)で調製したゼラチン溶液の全量を取り、これに前記『ナフトキノン誘導体混合物の調製例』に従って得られたナフトキノン混合物1gを20mlのエチルアルコール溶解した溶液を加えて、攪拌しながら85～90℃で2時間加熱還流した。染浴内のゼラチンは黒色となった。放冷して、ゲル状の黒色着色材を得た。

得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第6図に示す。可視部(380～780nm)の全域で概ね90%の光を吸収していることが確認された。

#### 実施例 7

還流管、温度計および攪拌機を備えた500mlの三口丸底フラスコに、200mlの水を取り、これに前記『ナフトキノン誘導体混合物の調製例』に従って得られたナフトキノン混合物2gを200mlの

エチルアルコールに溶解してフラスコに加え染浴とした。次いで白色粉末のカゼイン20gを投入し、攪拌しながら80℃～85℃で1時間加熱還流した。染浴内のカゼインは黒色に変化した。加熱還流後、黒色に染められたカゼイン粉末を分別し、50～55℃で乾燥して、微粉末の黒色着色材を得た。

得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第7図に示す。

#### 実施例8

実施例7におけるカゼインの代わりに、シルクパウダー（絹蛋白質）〔カネボウ絹糸京美人製 KANEBO SILK POWDER H、平均粒径6～7μ〕を用いる以外は、まったく実施例7と同様にして、微粉末の黒色着色材を得た。

得られた黒色着色材は、黒色を呈した。得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第8図に示す。

#### 実施例9

実施例7におけるカゼインの代わりに、ナイロン12パウダーを用いる以外は、まったく実施例7

と同様にして、微粉末の黒色着色材を得た。得られた黒色着色材は、黒色を呈した。得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第9図に示す。

#### 実施例10

実施例7におけるカゼインの代わりに、ナイロン6パウダーを用いる以外は、まったく実施例7と同様にして、微粉末の黒色着色材を得た。得られた黒色着色材は、黒色を呈した。得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第10図に示す。

#### 実施例11

実施例7におけるカゼインの代わりに、ナイロン6パウダーを用い、ナフトキノン誘導体混合物の代わりにムラサキの細胞培養によって得られたシコニン〔三井石油化学製〕を用いる以外は、まったく実施例7と同様にして、微粉末の黒色着色材を得た。得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第11図に示す。

#### 実施例12

実施例7におけるカゼインの代わりに、ナイロン6パウダーを用い、ナフトキノン誘導体混合物

の代わりに5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンを用いる以外は、まったく実施例7と同様にして、微粉末の黒色着色材を得た。得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第12図に示す。

#### 実施例13

実施例7におけるカゼインの代わりに、ナイロン6パウダーを用い、ナフトキノン誘導体混合物の代わりに2-クロル-5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンを用いる以外は、まったく実施例7と同様にして、微粉末の黒色着色材を得た。得られた黒色着色材の分光反射率スペクトルを第13図に示す。

#### 実施例14

500mlのビーカーに水200mlを取り、これにムラサキの細胞培養によって得られたシコニン〔三井石油化学製〕1gを50mlのエチルアルコールの溶解した溶液を投入し、染浴とした。この染浴にナイロン6繊維（糸：13デニール）5gを浸漬し、染浴を穏やかに攪拌しながら、85～95℃で

30分間加熱した。染浴中の繊維は黒色に染色された。染色された繊維を、湯洗した後、風乾することによって、黒色繊維を得た。

得られた黒色繊維は、均一な黒色に染色されており、日光堅牢度に優れていた。

得られた黒色繊維の分光反射率スペクトルを第14図に示す。可視部(380nm～780nm)の全域でほぼ90%の光を吸収していることが確認された。

#### 実施例15

500mlのビーカーに200mlの水を取り、これに3～5mmに切断した羊毛繊維5gを投入し、55℃～60℃に30分間加熱攪拌した。

次いで、ムラサキの細胞培養によって得られたシコニン〔三井石油化学製〕1gをエチルアルコール50mlに溶解し、その全量をビーカー内に投入し、おだやかに攪拌しながら87℃～89℃で1時間加熱した。染浴内の羊毛は黒色に染色された。加熱還流後、黒色に染められた羊毛を取り出し、軽く絞って湯洗し、乾燥して黒色繊維を得た。

得られた黒色着色材は濃い黒色を呈し、実施例



14で得られたナイロン6の黒色繊維、従来の黒色着色材である微粉末の黒酸化鉄（チタン工業特許マビコブラックBL 100）およびカーボンブラック（デグサ社製 カーボンブラックスペシャルー6）と分光反射率スペクトルを比較した結果、第15図に示す通り、本実施例の黒色着色材（Na 2）はナイロン6の黒色繊維（Na 1）および従来の黒色着色材である微粉末の黒酸化鉄（Na 3）よりも光を吸収し、ほぼカーボンブラック（Na 4）と同等以上の黒色を呈することが確認された。

#### 化粧品製造例1〔マスカラの製造〕

下記の処方によりマスカラを製造した。

- |                            |         |
|----------------------------|---------|
| (1) プロピレングリコール             | : 3重量部  |
| (2) ポリビニールアルコール            | : 2重量部  |
| (3) コロイド性含水ケイ酸マグネシウムアルミニウム | : 1重量部  |
| (4) 実施例1で得られた本発明の黒色着色材     | : 15重量部 |
| (5) 酸化チタン                  | : 2重量部  |
| (6) トリエタノールアミン             | : 2重量部  |
| (7) ステアリン酸                 | : 3重量部  |

- |         |         |
|---------|---------|
| (8) 精製水 | : 37重量部 |
|---------|---------|

上記の処方に従って、先ずエチルアルコールの一部でポリビニールアルコールを湿潤し、カオリンおよび実施例11で得られた本発明の黒色着色材を分散させた精製水に加えて70℃に加熱し、ときどきかきまぜながら一昼夜放置する。翌日グリセリン、酢酸ビニルエマルジョン、エチルアルコール残部を溶解させオリーブ油を加え、攪拌して均一なペースト状とし、容器に充填して黒色のバック製品とした。

上記黒色バック製品には、必要に応じて、オリーブ油を加える工程で香料および防腐剤の適量を同時に加えることができる。

#### 化粧品製造例3〔黒色石鹸の製造〕

下記の処方により黒色透明な石鹸を製造した。

- |           |               |
|-----------|---------------|
| (1) 牛 脂   | : 22重量部       |
| (2) ヤシ油   | : 10重量部       |
| (3) ヒマシ油  | : 4重量部        |
| (4) オリーブ油 | : 4重量部        |
| (5) 可性ソーダ | : 6重量部（けん化当量） |

- |             |        |
|-------------|--------|
| (8) サラシミツロウ | : 7重量部 |
|-------------|--------|

- |              |        |
|--------------|--------|
| (9) セチルアルコール | : 3重量部 |
|--------------|--------|

- |             |        |
|-------------|--------|
| (10) カルナバロウ | : 2重量部 |
|-------------|--------|

上記の処方に従って、先ず（1）～（3）を精製水60重量部に加えて80℃に加熱溶解した溶液に、

（4）～（6）を加えて均一に分散し、更に（7）～（10）を加えて乳化した後、均一に混合して室温まで冷却し、容器に充填してマスカラ製品とした。

上記マスカラ製品には、必要に応じて、パラオキシ安息香酸ブチルもしくはパラオキシ安息香酸メチル等の防腐剤を適量加えることができる。

#### 化粧品製造例2〔黒色バックの製造〕

下記の処方によりマスカラを製造した。

- |                         |         |
|-------------------------|---------|
| (1) 酢酸ビニル樹脂エマルジョン       | : 15重量部 |
| (2) ポリビニールアルコール         | : 10重量部 |
| (3) オリーブ油               | : 3重量部  |
| (4) グリセリン               | : 5重量部  |
| (5) カオリン                | : 10重量部 |
| (6) 実施例11で得られた本発明の黒色着色材 | : 15重量部 |
| (7) エチルアルコール            | : 5重量部  |

- |              |         |
|--------------|---------|
| (6) エチルアルコール | : 20重量部 |
|--------------|---------|

- |         |         |
|---------|---------|
| (7) 精製水 | : 15重量部 |
|---------|---------|

- |         |        |
|---------|--------|
| (8) 砂 糖 | : 9重量部 |
|---------|--------|

- |           |        |
|-----------|--------|
| (9) グリセリン | : 4重量部 |
|-----------|--------|

- |                         |        |
|-------------------------|--------|
| (10) 実施例6で得られた本発明の黒色着色材 | : 6重量部 |
|-------------------------|--------|

上記の処方に従って、先ず牛脂、ヤシ油、ヒマシ油およびオリーブ油を混合し、これにエチルアルコールおよび精製水を加えて攪拌しながらけん化反応を行う。次に砂糖およびグリセリンを加えて溶解混合し、更に実施例6で得られた本発明の黒色着色材を加え良く練り合わせて冷却し、50日間室温で風乾した後、成形して透明な黒色石鹸を調製した。

上記黒色石鹸には、必要に応じて香料および金属イオン封鎖剤の適量を実施例6で得られた本発明の黒色着色材と同時に加えることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた本発明方法による黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第2図は実施例2で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第3図は実施例3で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第4図は実施例4で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第5図は実施例5で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第6図は実施例6で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第7図は実施例7で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第8図は実施例8で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第9図は実施例9で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第10図は実施例10で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第11図は実施例11で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第12図は実施例12で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

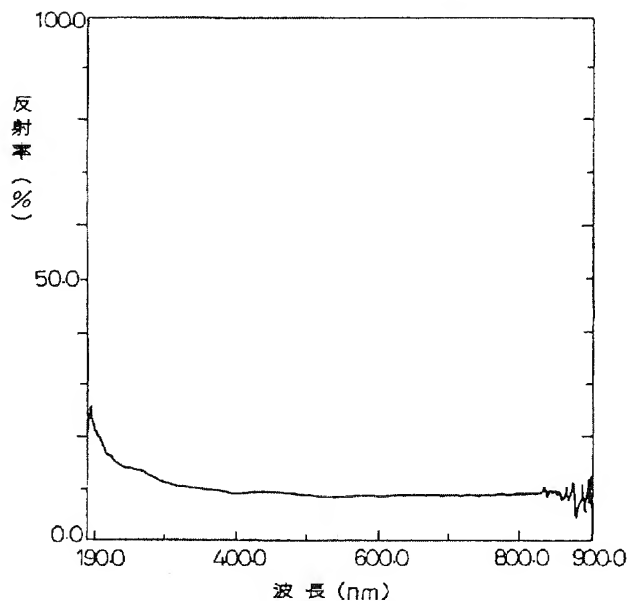
第13図は実施例13で得られた本発明方法による  
黒色着色材の分光反射率スペクトルを示す。

第14図は実施例14で得られた本発明方法による  
黒色繊維の分光反射率スペクトルを示す。

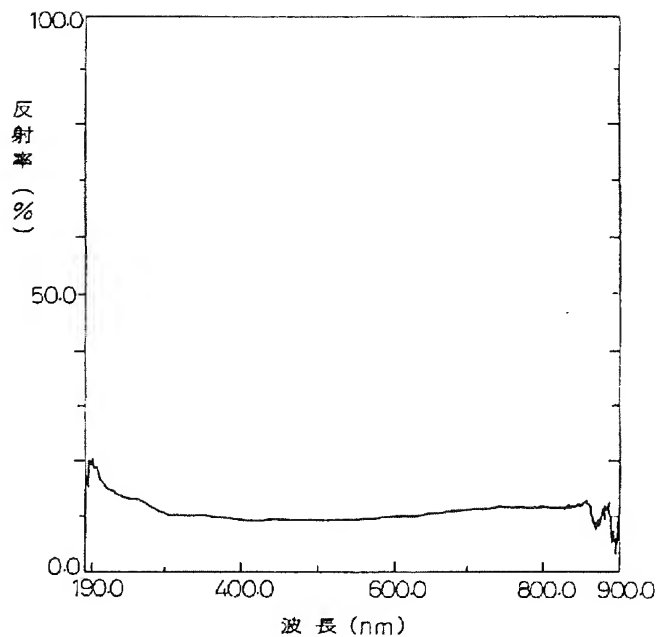
第15図は実施例15で得られた本発明方法による  
黒色繊維およびその他の黒色着色材の分光反射率  
スペクトルを示す。第15図において、

- 1…ナイロン6繊維
- 2…黒色着色羊毛
- 3…黒酸化鉄
- 4…カーボンブラック

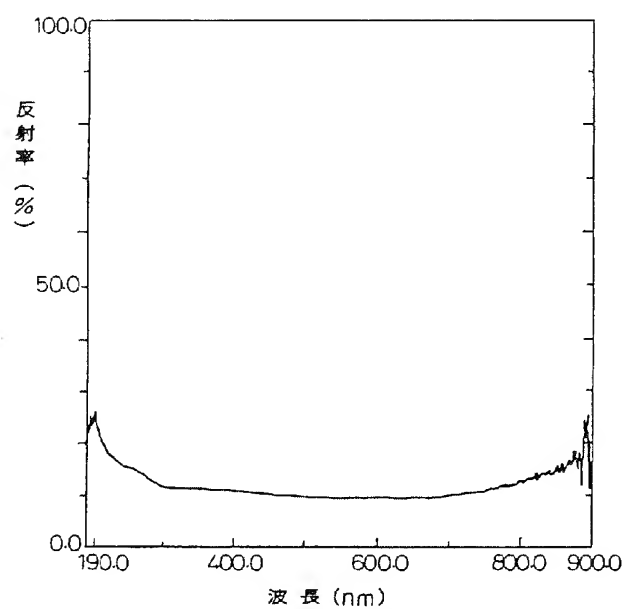
図面の浄書(内容に変更なし)



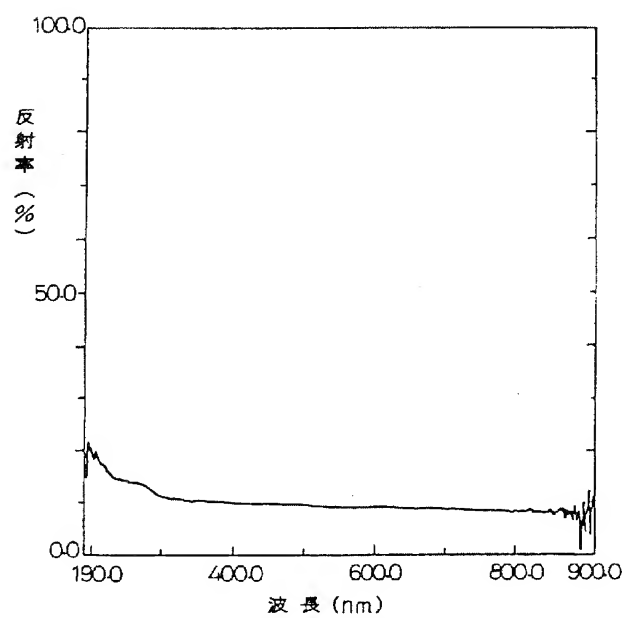
第 1 図



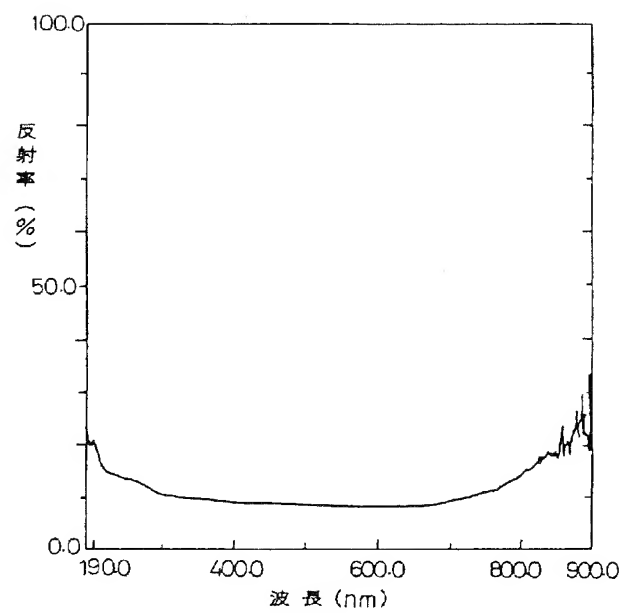
第 2 図



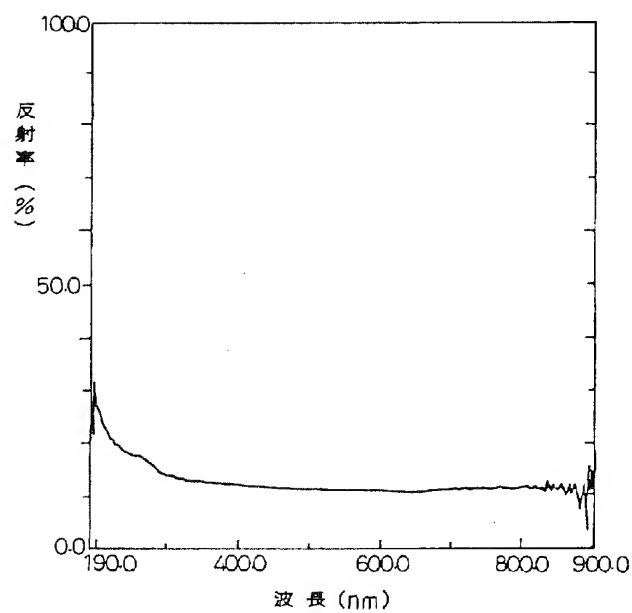
第 3 図



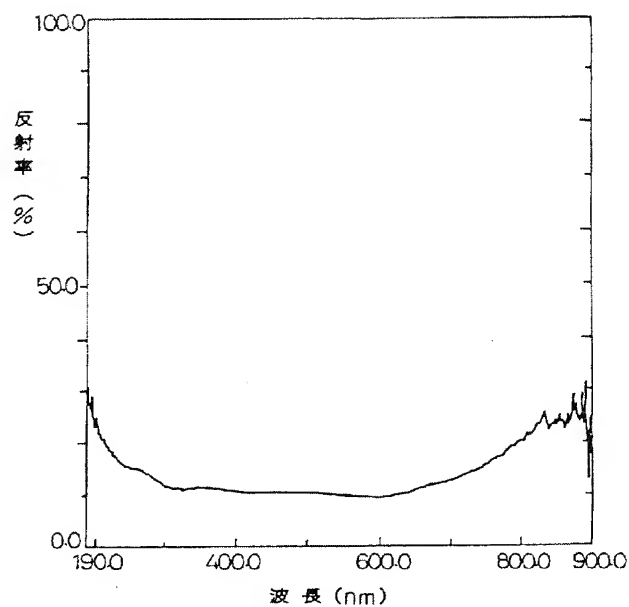
第 4 図



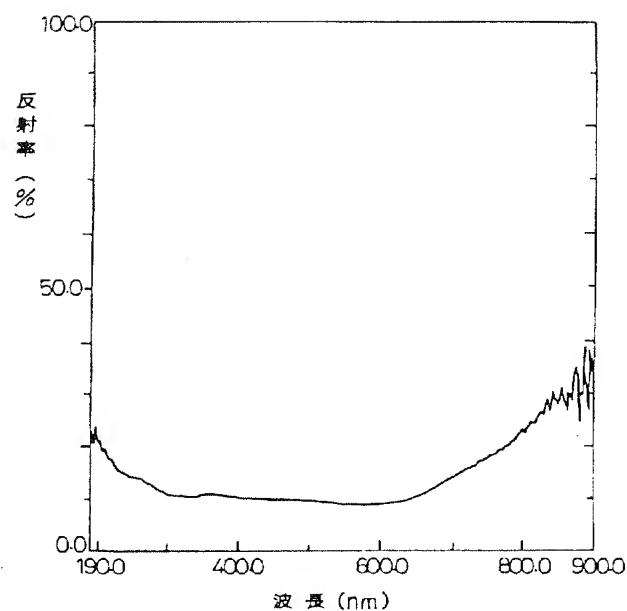
第 5 図



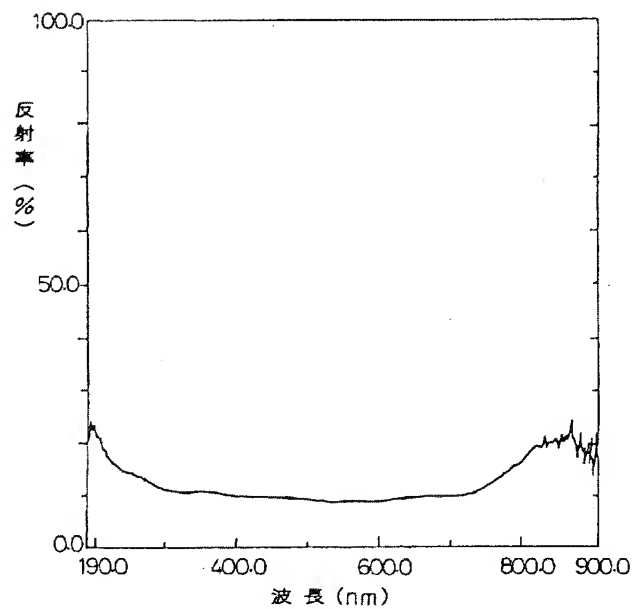
第 6 図



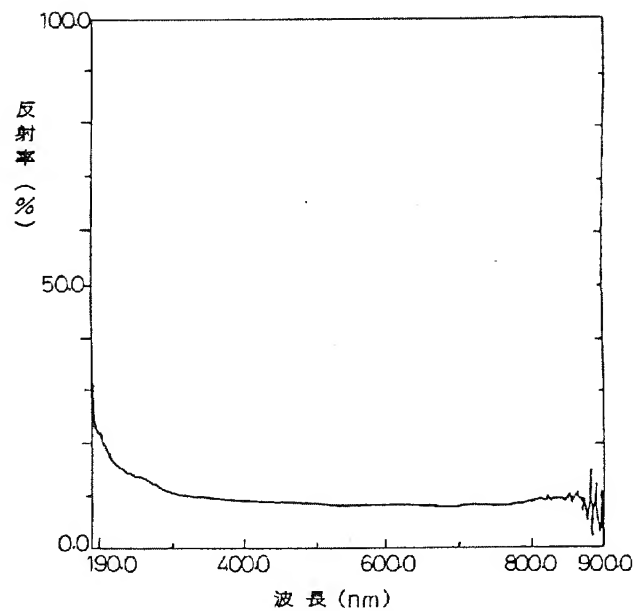
第 7 図



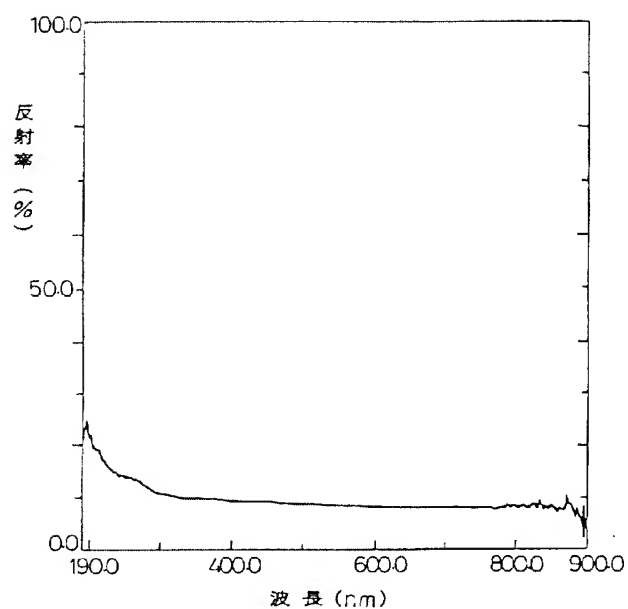
第 8 図



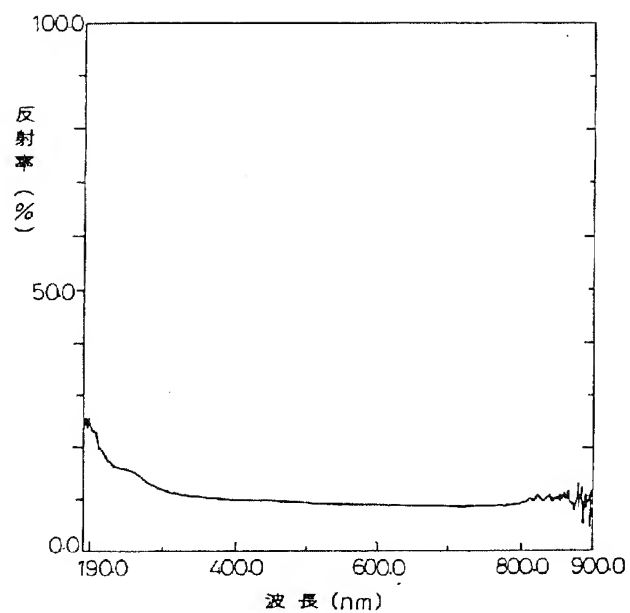
第 9 図



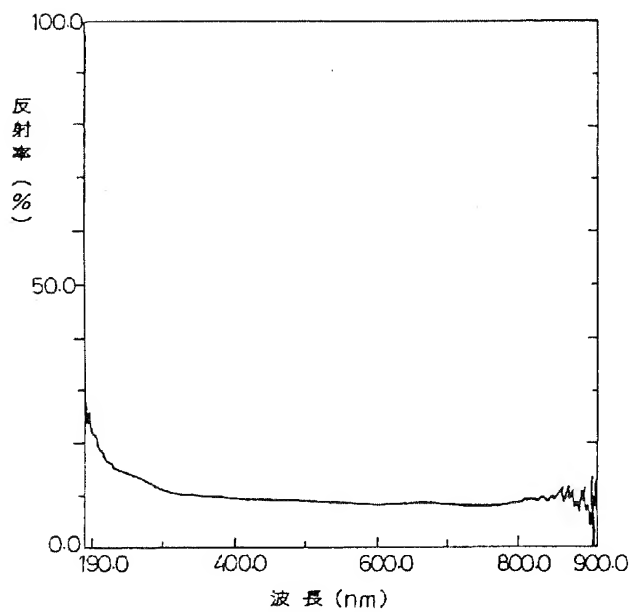
第 10 図



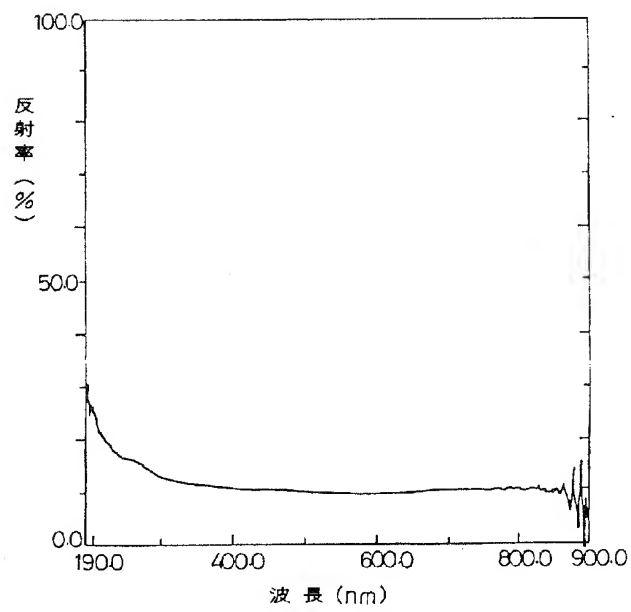
第 11 図



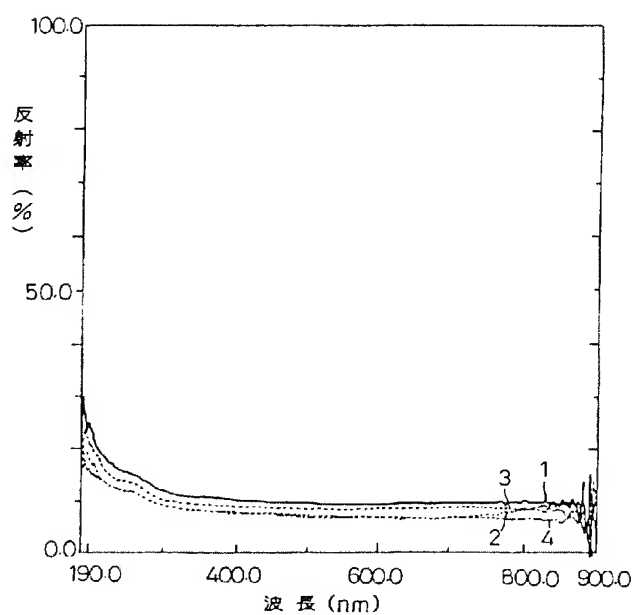
第 12 図



第 13 図



第 14 図



第 15 図

第 1 頁の続き

⑦発明者	前田	景子	京都府京都市下京区万寿寺通醒ヶ井東入小泉町85
⑦発明者	野田	裕子	神奈川県厚木市岡田1830番地の5
⑦発明者	片岡	邦雄	静岡県富士市中丸210-7
⑦発明者	江藤	栄一	静岡県沼津市千本緑町1-25-1
⑦発明者	下山	覚	神奈川県南足柄市駒形新宿13番地1
⑦発明者	下山	佑	神奈川県南足柄市駒形新宿13番地1

手 続 補 正 書 (方式)

平成2年10月25日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

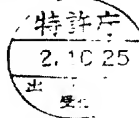
平成2年特許願第183537号

2. 発明の名称

黒色着色材の製造方法およびその黒色着色材を含有する化粧料ならびにその応用

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人



名称 イハラケミカル工業株式会社

名称 デンマテリアル株式会社

名称 株式会社 コスメテクノ

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 青 木 朗

(外4名)

5. 補正命令の日付

平成2年9月25日 (発送日)

6. 補正の対象

(1) 明 細 書

(2) 図 面

(3) 委 任 状

7. 補正の内容

(1) 明細書の浄書 (内容に変更なし)

(2) 図面の浄書 (内容に変更なし)

(3) 委任状を追完する。

8. 添付書類の目録

(1) 浄書した明細書

1 通

(2) 浄書図面

1 通

(3) 委 任 状

3 通

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第5区分  
 【発行日】平成10年(1998)12月2日

【公開番号】特開平4-73278  
 【公開日】平成4年(1992)3月9日  
 【年通号数】公開特許公報4-733  
 【出願番号】特願平2-183537  
 【国際特許分類第6版】

D06P 1/34  
 A61K 7/02

【F I】

D06P 1/34  
 A61K 7/02 K

手 続 補 正 書

平成10年6月12日

特許庁長官 栗 井 秀 光 殿

1. 事件の表示

平成2年特許第183537号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 イハラケミカル工業株式会社

名称 デンマテリアル株式会社

名称 株式会社コスメテクノ

3. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル

特許法律事務所 電話 03-5470-1900

氏名 弁護士(7751) 石 田 勲



4. 補正対象書類名

明 細 書

5. 補正対象項目名

発明の詳細な説明

6. 補正の内容

- (1) 明細書第3頁第1行の次に『3. 発明の詳細な説明』を加入する。
- (2) 同第7頁の下から7行の「…である。」を『…である。』に補正する。
- (3) 同第14頁第13行の「ナフトキノ骨格」を『ナフトキノ骨格』に補正する。

- (4) 同第15頁第13行の「位置に」を削除する。
- (5) 同第18頁第15～16行の「クロロホルム」を『クロロホルム』に補正する。
- (6) 同第22頁第3行の「エチルアルコール」の後に『に』を加入する。
- (7) 同第25頁第18行の「溶液を」を『溶液を』に補正する。
- (8) 同第27頁第9行の「カーボンブラック」を『カーボンブラック』に補正する。

